

(19) 대한민국특허청 (KR) (12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08B 37/08

(11) 공개번호 특2001 - 0106359
(43) 공개일자 2001년11월29일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0066982
(22) 출원일자 2001년10월30일

(71) 출원인 조석형
충남 홍성군 홍성읍 학계리 272 - 7 청운 오피스텔 B동 203호

(72) 발명자 조석형
충남 홍성군 홍성읍 학계리 272 - 7 청운 오피스텔 B동 203호

심사청구 : 있음

(54) 가축사료용 킬레이트 화합물

요약

본 발명은 저분자키토산을 유기산에 용해시킨 용액에 금속 또는 금속 화합물을 첨가하여 적절히 킬레이트환경을 조절함으로써 이루어지는 가축사료용 킬레이트 화합물에 관한 것이다.

본 발명에 따른 저분자 키토산 킬레이트를 사료 첨가물로 가축에 투여하는 경우, 종래의 무기태 금속물질이 생체 내의 장기에서 이온화되어 독성을 나타내거나, 생체이용 효율이 떨어지거나, 흡수되지 않은 물질들이 그대로밖으로 배출되어 환경을 오염시키는 등의 문제점을 보완할 수 있다. 또한 사육한 가축의 콜레스테롤 함량을 낮출 수 있을 뿐 만아니라 면역 기능의 향상에 따른 질병의 예방이나 그에 따른 유우(乳牛)에 있어서의 우유 중의 체세포수의 저하를 예상할 수 있다.

색인어
저분자 키토산, 킬레이트, 사료용 첨가제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 저분자 키토산과 제조하기 원하는 금속(아연, 철, 구리, 망간, 코발트, 크롬, 몰리브덴 등..)의 분말, 산화물, 탄산염, 수산화물, 무기염을 직접 반응시켜, 킬레이션 결합을 이루게 하여 생성되는 새로운 유기금속 킬레이트 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래에는 가축에게 무기금속 물질의, 예를 들면, 염산염, 황산염, 질산염, 인산염, 탄산염, 산화물 등은 몰리브덴을 제외하고 이들 모두는 몇몇 천연 사료성분 중에서 부족하여 사료를 영양 공급면에서 충분하게 하기 위해서는 보충물을 사용할 필요가 있는 것으로 나타났다. 이렇게 사료용으로 사용하는 미량 금속의 몇몇 화학적 형태는 미량 금속, 금속-아미노산 착물, 금속-아미노산 킬레이트 착물(한국특허공개 2000-0053858), 금속-프로테이네이트 착물 및 금속-다당류 착물의 무기염을 포함하는 동물 사료의 보충물로서 유용하다[참조: Official Publication of American Feed Control Officials, 1995, page 209-210]. 또한, 미합중국 특허 제4,315,927호 및 한국특허 10-0239682에는 동물의 사료 보충물로서 금속 카복실레이트 착물인 아연 피콜리네이트의 용도를 기술하고 있다. 모든 착물은 가용성 금속염과 아미노산, 킬레이트, 프로테이네이트, 다당류 또는 카복실산과의 착화로 제조된다. 또한, 아연 아세테이트, 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트를 포함하는 아세트산의 염도 동물의 사료 보충물로서의 용도가 입증되어 왔다(21 CFR 582.80). 아연 아세테이트는 다음에 논의되는 통상적인 방식으로 제조될 수 있다.

이러한 물질은 생체내의 장기에서 이온화되어 독성을 나타내거나, 생체이용 효율이 낮으며, 또, 흡수되지 않은 물질들이 그대로 배설되어 환경 오염을 초래하는 등을 문제점이 있었다.

또한 가축의 질병을 예방하거나 치료하기 위하여 각종 항생물질이 구분별하게 동물 약품으로서 사용되어 오고 있어 이로 인한 항생물질의 잔류와 내성균의 출현등으로 여러 가지 문제점이 대두되고 있다.

최근에는 식품의 기능성 신소재로 알려진 키토산올리고당을 사료에 첨가하여 사육한 가축의 콜레스테롤 함량이 낮아졌다는 보고 등(한국특허 10-171246)이 있으나 면역 기능의 향상에 따른 질병의 예방 목적으로 저분자 키토산이 사용된 예는 아직 보고되지 않았다.

저분자 키토산은 분자량이 10,000 내지 100,000 범위의 키토산으로 정의하고 본 발명자는 저분자 키토산의 제조 방법에 대하여 특허를 출원(10-1998-003031, 10-1998-032474) 하였다. 상기의 방법으로 제조한 저분자 키토산 중에 분자량이 10,000 내지 100,000 범위의 저분자 키토산의 항균성이 가장 우수하였으며 100,000 이상의 고분자 키토산이나 10,000이하의 올리고당 및 단당은 항균성이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 위와 같은 문제점을 일으키지 않는 사료 첨가용 유기금속 킬레이트 화합물을 개발하고자 적절한 금속의 형태(금속 또는 화합물)를 적절한 조건에서 저분자 키토산과 킬레이트화함으로써 위 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 저분자키토산을 유기산에 용해시킨 용액에 금속 또는 금속 화합물을 첨가하여 적절히 킬레이트환경을 조절함으로써 이루어지는 가축사료용 킬레이트 화합물에 관한 것이다.

본 발명의 킬레이트화 반응에 사용되는 금속은 금속 분말로 사용되거나 금속 화합물의 형태로 사용된다.

금속 화합물의 형태는 황산염, 염산염, 질산염, 인산염 등과 같은 무기산염 형태의 물질 등과 금속 그 자체의 분말, 또는 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물을 사용할 수 있으나 이들 중 무기산의 염들을 형성하는 금속들은 저분자 키토산과 반응에서 킬레이트 금속물질을형성할 수는 있으나 킬레이트 금속물질의 분자 구조 속에 결합가능한 한 분자 또는 두 분자의 산 분자 외에는 모두 유리되어 무기산의 염을 형성하므로 원치 않는 혼합물의 형태로 잔존하게 된다. 따라서, 이러한 무기산염의 존재는 가축의 소화기관 내에서 이온화되어 장기의 표면에서 다른 물질, 예를 들면 피틴 등과 결합하여 흡수불가물 또는 독성 물질로 변화되는 것을 촉진 등의 문제가 있음으로 금속 그 자체의 분말, 또는 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

무기금속염은 물에 용해시켜 상온에서 사용하고 금속 자체의 분말을 사용하는 경우는 금속 그 자체가 직접 킬레이트 반응을 일으킬 수 있는 경우인데, 접촉면적을 크게하기 위해 일반적으로 100 내지 300 메쉬 정도의 분말을 사용하는 것이 바람직하며, 이 반응 도중에는 수소가 발생된다.

금속 분말로서는, 예를 들면, 아연 분말, 철 분말 또는 망간 분말이 사용될 수 있다.

금속의 산화물을 원료로 사용하는 경우에는 산소가, 금속의 탄산염을 사용하는 경우에는 탄산가스가 발생하게 된다. 반응 중 발생하는 가스는 반응 용액의 온도를 끓는점 이상으로 유지시키으로써 용액에 녹지 않고 대기 중으로 확산되도록 하여, 순수한 금속 킬레이트를 얻을 수 있도록 한다.

금속 산화물의 예로서, 산화제1철, 산화제2철, 산화 제1구리, 산화 제2구리, 산화 아연, 산화 크롬(CrO_3), 몰리브덴산(MoO_3)을 들 수 있고, 금속 탄산염의 예로서는, 탄산 제1철, 탄산 구리($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)2H}_2\text{O}$), 탄산 아연, 탄산 망간, 탄산 코발트 [$x\text{CoCO}_3 \cdot y\text{Co(OH)2} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $x=2$, $y=3$, $z=1$]를 들 수 있다.

수산화물을 원료로 사용하는 경우에는 물이 생성되는데, 금속이 동/식물성 단백질 가수분해 물질 즉 저분자량 펩타이드와 각종 아미노산 혼합물질, 또한 단백질의 순수 아미노산과 반응한 후에 다른 부산물이 발생되지 않는 방법이다. 바람직하게 사용되는 수산화물은 수산화 코발트 [Co(OH)_3]이다.

저분자 키토산의 아민기가 금속과 모두 결합하여 고리형 구조(ring structure)를 이루는 킬레이트 결합을 형성하여, 무기 화합물의 일반적인 이온 결합보다 강력한 결합을 형성하게 되므로, 생체 내의 세포 속에서 이용되기전까지 이온화나 분해가 발생되지 않는 높은 안정성의 금속 킬레이트 물질이 만들어진다.

본 발명에 사용된 저분자 키토산은 탈아세틸화도 85% 이상이고 분자량이 10,000내지 100,000인 것을 유기산에 용해시켜 사용한다. 특히 탈아세틸화도가 90%이상, 분자량이 30,000 내지 70,000인 것을 사용하면 더욱 좋다.

한편, 본 발명에서 사용한 유기산은 초산, 젓산, 글루콘산, 아스코브산, 아미노산, 시트릭산 등이고 이중 초산, 젓산, 아스코브산이 가장 적당하다. 유기산의 농도는 저분자 키토산의 증량에 대하여 30증량% 내지는 300증량%까지 사용할 수 있고 이중 저분자 키토산의 증량에 대하여 50증량% 내지 같은 량을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명을 이하의 실시예를 들어 더욱 상세히 설명한다.

실시예 1

저분자 키토산(Mn 50,000, DA 93%) 161 g을 2리터 들어 둥근바닥 플라스크에 넣고, 탈이온수 1.5 리터와 염산 0.1리터를 가하여 질소를 통과시키면서 30rpm으로 교반하며 온도를 70℃까지 올린다. 아연 금속분말 30 g을 서서히 가하여 수소 기체가 더 발생하지 않을 때까지반응시키고, pH가 중성이 될때까지 10% 가성소다 용액을 가하여 1시간 더 반응시킨다. 반응물을 여과한 후 감압건조 장치에서 건조시킨다.

실시예 2

저분자 키토산(Mn 50,000, DA 93%) 161 g을 2리터 들어 둥근바닥 플라스크에 넣고, 탈이온수 1.5 리터와 염산 0.1리터를 가하여 질소를 통과시키면서 30rpm으로 교반하며 온도를 70℃까지 올린다. 산화아연 38 g을 서서히 가하여 수소 기체가 더 발생하지 않을 때까지반응시키고, pH가 중성이 될때까지 10% 가성소다 용액을 가하여 1시간 더 반응시킨다. 반응물을 여과한 후 감압건조 장치에서 건조시킨다.

실시예 3

저분자 키토산(Mn 50,000, DA 93%) 161 g을 2리터 들어 둥근바닥 플라스크에 넣고, 탈이온수 1.5 리터와 염산 0.1리터를 가하여 질소를 통과시키면서 30rpm으로 교반하며 온도를 70℃까지 올린다. 염화구리(CuCl_2) 68 g을 서서히 가하여 용해시키고, pH가 중성이 될때까지 10% 가성소다 용액을 가하여 1시간 더 반응시킨다. 반응물을 여과한 후 감압건조 장치에서 건조시킨다.

실시예 4

저분자 키토산(Mn 50,000, DA 93%) 161 g을 2리터 들이 둥근바닥 플라스크에 넣고, 탈이온수 1.5 리터와 염산 0.1리터를 가하여 질소를 통과시키면서 30rpm으로 교반하며 온도를 70℃까지 올린다. 산화제 1구리 39 g을 서서히 가하여 반응시키고 pH가 중성이 될때까지 10% 가성소다 용액을 가하여 1시간 더 반응시킨다. 반응물을 여과한 후 감압건조 장치에서 건조시킨다.

실시예 5

저분자 키토산(Mn 50,000, DA 93%) 161 g을 2리터 들이 둥근바닥 플라스크에 넣고, 탈이온수 1.5 리터와 염산 0.1리터를 가하여 질소를 통과시키면서 30rpm으로 교반하며 온도를 70℃까지 올린다. 무수크롬산(CrO) 33 g을 서서히 가하여 반응시키고 pH가 중성이 될때까지 10% 가성소다 용액을 가하여 1시간 더 반응시킨다. 반응물을 여과한 후 감압건조 장치에서 건조시킨다.

발명의 효과

본 발명은 저분자 키토산이 금속과 모두 결합하여 고리형구조(ring structure)를 이루는 킬레이트 결합을 형성하여, 무기 화합물의 일반적인 이온 결합보다 강력한 결합을 형성하게 되므로, 생체 내의 세포 속에서 이용되기 전까지 이온화나 분해가 발생되지 않는 높은 안정성의 금속 킬레이트 물질이만들어진다. 따라서, 본 발명에 따른 저분자 키토산 킬레이트를 사료 첨가물로 가축에 투여하는 경우, 종래의 무기태 금속물질이 생체 내의 장기에서 이온화되어 독성을 나타내거나, 생체이용 효율이 떨어지거나, 흡수되지 않은 물질들이 그대로밖으로 배출되어 환경을 오염시키는 등의 문제점을 보완할 수 있다. 또한 사육한 가축의 콜레스테롤 함량을 낮출 수 있을 뿐 만아니라 면역 기능의 향상에 따른 질병의 예방이나 그에 따른 유우(乳牛)에 있어서의 우유 중의 체세포수의 저하를 예상할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

저분자 키토산을 녹인 산성용액과 금속의 분말, 산화물, 탄산염, 수산화물, 금속염을 pH를 중성으로 조절하고 킬레이트 반응시켜 생성되는 가축 사료용 저분자 키토산-금속킬레이트물질을 합성하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서 저분자 키토산은 분자량 10,000내지 100,000범위와 탈아세틸화도 50%이상인 것을 사용하는 것을 특징으로하는 가축 사료용 저분자 키토산-금속킬레이트물질을 합성하는 방법.

청구항 3.

제 1항에서 제조한 저분자 키토산-금속킬레이트물질을 함유하는 가축용 사료